

## 明 細 書

## エピタキシャルウェーハおよびその製造方法

## 技術分野

- [0001] この発明はエピタキシャルウェーハおよびその製造方法、詳しくはシリコンウェーハの表面にエピタキシャル膜を成膜するエピタキシャルウェーハおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] エピタキシャルウェーハは、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によるエピタキシャル膜が成膜されたものである。近年、MOSメモリデバイスの高集積化に伴い、 $\alpha$ 粒子によるメモリの誤動作(ソフトエラー)やCMOS・ICにおけるラッチアップが無視できなくなっている。これらの問題解決に、エピタキシャル膜を有するエピタキシャルウェーハが有効であることが認識されており、最近ではCMOS・ICの製造にエピタキシャルウェーハが積極的に使用されている。

エピタキシャル膜の成膜の前に実施される洗浄には、非特許文献1に記載の通り、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 液に代表されるアルカリ洗浄および $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ 液に代表される酸洗浄が実施されている。これにより、シリコンウェーハの表裏面のパーティクルおよび金属不純物が除去される。

また、これらの洗浄は、数十枚の単位で洗浄可能なバッチ式の洗浄装置を使用して実施されている。バッチ式の洗浄装置を使用しての洗浄は、短時間でシリコンウェーハの表裏面の洗浄が処理できるメリットがある。

非特許文献1:志村忠夫著、半導体シリコン結晶工学、初版、日本国、丸善株式会社、1993年9月30日発行、p125-p128

- [0003] 上記バッチ式の洗浄装置を使用して、シリコンウェーハについて上記洗浄液を用いると、この液による自然酸化膜が残存する。このときの自然酸化膜の厚みは15Åである。そして、自然酸化膜が形成されたシリコンウェーハについて、エピタキシャル成膜前の水素ベークを施す。これにより、シリコンウェーハの表面の自然酸化膜は、水素と反応してエッチングされる。

しかしながら、この水素ベーク時においては、シリコンウェーハの裏面は、サセプタと接触している。しかも、このシリコンウェーハの最外周部から裏面に対しては水素ガスの流れが悪くなっている。このため、シリコンウェーハ裏面のサセプタとの接触部およびシリコンウェーハの最外周部に残存する自然酸化膜はエッチングされない。しかも、この部分の自然酸化膜は粗い形状を有する状態で残存している。この結果、鏡面加工されたシリコンウェーハの上記部分にくもりがかかったような白いむら(以下クモリという)が発生する。

[0004] また、シリコンウェーハの表面においても自然酸化膜が残存していることがある。そして、この状態でシリコンウェーハ表面にエピタキシャル膜を成膜すると、シリコンの原子配列が崩れ、積層欠陥(Stacking Fault)が発生してしまう。

さらに、上記バッチ式の洗浄装置を使用すると、洗浄液中に大量のシリコンウェーハが浸漬される結果として、洗浄液に汚れが生じ、シリコンウェーハの表面にパーティクルなどが残存してしまうことがある。この後、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル膜を成膜すると、エピタキシャルウェーハ表面に、異物を中心に突起状に異常成長したマウンド(Mound)が発生してしまう。これらの積層欠陥およびマウンドは、デバイス作製時の不良の原因となる。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] この発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、デバイス作製時の不良の原因となるマウンドおよび積層欠陥の発生数を低減するエピタキシャルウェーハの製造方法を提供することを目的とする。

また、この発明は、エピタキシャルウェーハの製造方法において、エピタキシャルウェーハの裏面に発生する円周状のクモリの発生を防止するエピタキシャルウェーハの製造方法を提供することを目的とする。

さらに、シリコンウェーハの表裏面について、それぞれ異なる状態に処理できるエピタキシャルウェーハの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 第1の発明は、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル

層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法であって、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する第1の洗浄工程と、第1の洗浄工程の後、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように洗浄する第2の洗浄工程と、シリコンウェーハの表面を撥水面となるように洗浄する第3の洗浄工程とを含み、この後、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法である。

[0007] シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜する前に、第1から第3までの洗浄工程を実施する。

第1の洗浄工程は、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する工程である。SC (Standard Cleaning)-1液は、アンモニア水溶液 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) と過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) との混合液である。また、SC-2液は、塩酸水溶液 ( $\text{HCl}$ ) と過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) との混合液である。

第2の洗浄工程は、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように洗浄する工程である。撥水面となるような洗浄には、例えば、HF溶液またはBHF溶液による洗浄が挙げられる。また、これらのHF系溶液に $\text{O}_3$ 水(オゾン水)を組み合わせてもよい。

第3の洗浄工程は、シリコンウェーハの表面を撥水面となるように洗浄する工程である。この撥水面となるような洗浄も上記と同様のHF溶液またはBHF溶液による洗浄が挙げられる。また、これらのHF系溶液に $\text{O}_3$ 水(オゾン水)を組み合わせてもよい。

第2の洗浄工程および、第3の洗浄工程の工程実行順序は限定されない。例えば第1の洗浄工程を行い、次いで第2の洗浄工程(シリコンウェーハの裏面洗浄)を行い、この後第3の洗浄工程(シリコンウェーハの表面洗浄)を行ってもよい。または、第1の洗浄工程を行い、次いで第3の洗浄工程(シリコンウェーハの表面洗浄)を行い、この後第2の洗浄工程(シリコンウェーハの裏面洗浄)を行ってもよい。

[0008] 第1の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、シリコンウェーハの表面に例えばシリコンのエピタキシャル膜を成膜する前に、まず、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する。次いで、このシリコンウェーハの裏面が撥水面になるように洗浄する(第2の洗浄工程)。この後、このシリコンウェーハの表面も撥水面となるように洗浄する(第3の洗浄工程)。第2の洗浄工程と第3の洗浄

工程の順序は逆でもよく、またはこれらの工程を同時に施してもよい。

上記第2の洗浄工程および第3の洗浄工程は、枚葉式の洗浄装置を用いてシリコン表裏面のそれぞれについて処理される。これにより、シリコンウェーハ表裏面のパーティクルおよび金属不純物を除去することができる。そして、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル膜を成膜した後の積層欠陥の発生を抑えることができる。

また、シリコンウェーハの裏面を撥水面とすることにより、この後、エピタキシャル成膜前の $H_2$ ガスベークによる局所的な自然酸化膜のエッチングムラは生じない。この結果、シリコンウェーハ裏面の自然酸化膜の粗さは全面において均一になり、クモリ(白いむら)の発生を低減できる。

[0009] 第2の発明は、第1の発明にあつて、上記第2の洗浄工程と第3の洗浄工程とを同時に実施するエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第2の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、第2の洗浄工程および第3の洗浄工程を同時に実施する。これにより、エピタキシャルウェーハの製造のスループットが向上する。

第2の洗浄工程および第3の洗浄工程を同時に実施するためには、枚葉式の洗浄装置を使用する。枚葉式の洗浄装置では、シリコンウェーハの表裏面に向かって同時に洗浄液が噴出する洗浄液供給手段を設けることが可能である。また、シリコンウェーハを表裏に反転させる反転機構を設けることもできる。

[0010] 第3の発明は、第1の発明にあつて、上記撥水面の接触角は、 $30^\circ$  以上とするエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第4の発明は、第2の発明にあつて、上記撥水面の接触角は、 $30^\circ$  以上とするエピタキシャルウェーハの製造方法である。

接触角とは、水などの静止液体の自由表面が、シリコンウェーハの面に接触している時に、液面とシリコンウェーハの面とのなす角をいう。

接触角は $30^\circ$  以上であればよい。最大接触角は特に限定されない。

[0011] 第3の発明および第4の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、シリコンウェーハの表面および裏面が撥水面になるように処理する。このときの接触角は $30^\circ$  以上とする。これにより、シリコンウェーハの表裏面に形成される自然酸化



膜の厚みを10 Å (オングストローム) 以下にまで抑えることができる。よって、シリコンウェーハ裏面のクモリの発生およびシリコンウェーハの表面の積層欠陥を低減することができる。

- [0012] 第5の発明は、第1～第4の発明のいずれか1つであって、上記第2の洗浄工程および上記第3の洗浄工程は、少なくともHF溶液またはBHF溶液を用いる洗浄工程であるエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第2の洗浄工程および第3の洗浄工程は、HF溶液またはBHF溶液に純水を組み合わせた洗浄工程に限定されず、これらに $O_3$ 水を組み合わせた洗浄工程でもよい。

- [0013] 第5の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、シリコンウェーハの表裏面は、HF溶液またはBHF溶液により洗浄される。これにより、シリコンウェーハの表裏面の自然酸化膜が除去され、その表裏面が撥水面となる。そして、エピタキシャル膜成膜時のシリコンウェーハ裏面のクモリおよびその表面の積層欠陥発生を低減することができる。

- [0014] 第6の発明は、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法であつて、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する第4の洗浄工程と、第4の洗浄工程の後、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように洗浄する第5の洗浄工程と、シリコンウェーハの表面を親水面となるように洗浄する第6の洗浄工程とを含み、この後、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第4の洗浄工程は、上記第1の洗浄工程と同じSC-1液およびSC-2液による洗浄である。

第5の洗浄工程は、上記第2の洗浄工程と同じシリコンウェーハの裏面を撥水面になるように洗浄する。

第6の洗浄工程は、シリコンウェーハの表面を親水面となるように洗浄する。親水面となるような洗浄には、例えば、スポンジブラシによる洗浄と純水洗浄との組み合わせ等のSi表面が親水性となる洗浄が挙げられる。又、親水性となる洗浄であればHF溶液と純水と $O_3$ 水等の組み合わせ等洗浄種は問わない。

なお、第4の洗浄工程を行い、次いで第5の洗浄工程を行い、この後第6の洗浄工程を行ってもよい。または、第4の洗浄工程を行い、次いで第6の洗浄工程を行い、この後第5の洗浄工程を行ってもよい。

[0015] 第6の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、エピタキシャル膜成長前に、シリコンウェーハの表裏面に対してSC-1液およびSC-2液による洗浄を行う。

そして、シリコンウェーハの裏面は撥水面となるように洗浄する(第5の洗浄工程)。これにより、シリコンウェーハの裏面の自然酸化膜が除去され、シリコンウェーハの裏面のクモリ発生も低減できる。

また、シリコンウェーハの表面を親水面になるように洗浄する(第6の洗浄工程)。これにより、シリコンウェーハの表面は、パーティクルを吸着せず、このパーティクルから成長するマウンドの発生も低減することができる。

したがって、表面と裏面とで接触角が異なるシリコンウェーハを得ることができる。

[0016] 第7の発明は、第6の発明にあつて、上記第5の洗浄工程と上記第6の洗浄工程とを同時に実施するエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第7の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、第5の洗浄工程および第6の洗浄工程を同時に実施する。これにより、エピタキシャルウェーハの製造のスループットが向上する。

第5の洗浄工程および第6の洗浄工程を同時に実施するためには、枚葉式の洗浄装置を使用する。

[0017] 第8の発明は、第6の発明にあつて、上記親水面の接触角は $20^{\circ}$  以下、上記撥水面の接触角は $30^{\circ}$  以上とするエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第8の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあつては、シリコンウェーハの表面を親水面になるように洗浄する。これにより、シリコンウェーハ表面にはパーティクルが付着しにくくなる。よって、このパーティクルから成長してマウンドの発生を低減することができる。

親水面の接触角は $20^{\circ}$  以下である。また、撥水面の接触角は $30^{\circ}$  以上であれば、最大接触角は特に限定されない。

[0018] 第9の発明は、第7の発明にあって、上記親水面の接触角は $20^{\circ}$  以下、上記撥水面の接触角は $30^{\circ}$  以上とするエピタキシャルウェーハの製造方法である。

第9の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあっては、シリコンウェーハの表面を親水面になるように洗浄する。これにより、シリコンウェーハ表面にはパーティクルが付着しにくくなる。よって、このパーティクルから成長してマウンドの発生を低減することができる。

また、シリコンウェーハの裏面を撥水面になるように洗浄する。これにより、シリコンウェーハの裏面には、自然酸化膜が形成されにくい。よって、この自然酸化膜の形成によるクモリ(白いむら)の発生を低減することができる。

[0019] 第10の発明は、第6ー第9の発明のいずれか1つにあって、上記第6の洗浄工程は、スポンジブラシでの洗浄と純水洗浄とを組み合わせた洗浄工程であるエピタキシャルウェーハの製造方法である。

スポンジブラシとは、ブラシの柄に植え付けられたブラシ材がスポンジであるものをいう。

第10の発明に係るエピタキシャルウェーハの製造方法にあっては、スポンジブラシを用いて純水を供給して洗浄すると、シリコンウェーハの表面の自然酸化膜はそのまま残存し、パーティクルは除去される。これにより、シリコンウェーハの表面が親水面となる。親水面となったシリコンウェーハの表面にはパーティクルが付着しにくくなる。これにより、エピタキシャルを成膜したときのマウンドの発生を低減することができる。

[0020] 第11の発明は、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハであって、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液を用いて洗浄し、次いで、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように処理し、この後、シリコンウェーハの表面を撥水面となるように処理し、次に、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハである。エピタキシャル膜として例えばシリコンをエピタキシャル成長させる。また、上記表裏面の洗浄の後、シリコンウェーハの表面を撥水面となるように処理し、この後、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように処理してもよい。さらに、これらの処理を同時に行うこともできる。

[0021] 第12の発明は、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハであって、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液を用いて洗浄し、次いで、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように処理し、この後、シリコンウェーハの表面を親水面となるように処理し、次に、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハである。例えばシリコンのエピタキシャル膜である。

### 発明の効果

[0022] これらの発明によれば、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル膜を成膜する前に、シリコンウェーハの表面を撥水面になるように洗浄する。また、シリコンウェーハの裏面も撥水面となるように洗浄する。これにより、例えばシリコンのエピタキシャル膜を成膜した後のシリコンウェーハの表面に発生する積層欠陥を低減することができる。また、シリコンウェーハの裏面へのクモリの発生を低減することができる。

または、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル膜を成膜する前に、シリコンウェーハの表面を親水面になるように洗浄する。また、シリコンウェーハの裏面は撥水面となるように洗浄する。これにより、シリコンのエピタキシャル膜を成膜した後のシリコンウェーハの表面に発生するマウンドを低減することができる。また、シリコンウェーハの裏面のクモリ発生を低減することができる。しかも、表面と裏面とで接触角が異なるシリコンウェーハ、すなわち、表面が親水面であり、裏面が撥水面であるシリコンウェーハを得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1]この発明の実施例1に係るエピタキシャルウェーハの製造方法を示すフロー図である。

[図2]図1に示すエピタキシャルウェーハの製造方法における詳細な洗浄工程を示すフロー図である。

[図3]この発明の実施例2に係るエピタキシャルウェーハの製造方法を示すフロー図である。

[図4]図3に示すエピタキシャルウェーハの製造方法における詳細な洗浄工程を示すフロー図である。



[図5]この発明の実施例1および実施例2に係るエピタキシャルウェーハの製造方法における枚葉式洗浄装置の構成の一部を示す側面図である。

### 符号の説明

- [0024] 11 シリコンウェーハ、  
13 スポンジブラシ、  
14, 16 純水供給管、  
15, 17 HF溶液供給管

### 発明を実施するための最良の形態

- [0025] 以下、この発明の一実施例を、図1から図4を参照して説明する。

#### 実施例 1

- [0026] まず、この発明の実施例1を図1および図2を参照して説明する。

ここでは、シリコンウェーハの表面を撥水面、裏面も撥水面となるように洗浄した後、エピタキシャル成長によりエピタキシャル膜を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法について説明する。本実施例に係るエピタキシャルウェーハの製造方法は、図1に示すフローチャートに基づいて行われる。

まず、図1のS101工程に示すように、CZ(チョクラルスキー)法により育成されたシリコンインゴットからスライスした口径8インチのシリコンウェーハを準備する。

次に、図1のS102工程に示すように、スライスされたシリコンウェーハは面取り工程で、その周縁部が面取り用の砥石を用いて所定形状に面取りされる。その結果、シリコンウェーハの周縁部は、断面が所定の丸みを帯びた形状に成形される。

続く図1のS103工程に示すラッピング工程においては、ラップ盤により面取りウェーハについてのラップ加工を施す。

そして、次の図1のS104工程に示すエッチング工程では、ラップドウェーハを所定のエッチング液(混酸またはアルカリ+混酸)に浸漬し、ラップ加工での歪み、面取り工程などの歪みなどを除去する。この場合、通常片面で20  $\mu$ m、両面で40  $\mu$ m程度をエッチングする。

その後、図1のS105工程に示すように、必要に応じシリコンウェーハにドナーキラ一熱処理工程を施す。

次いで、図1のS106工程に示すように、このシリコンウェーハを、両面研磨法を使用してシリコンウェーハ11の表面および裏面に鏡面研磨を施す。

そして、図1のS107工程から図1のS109工程に示す下記の第1の洗浄工程、第2の洗浄工程および第3の洗浄工程を順次実施する。

この後、図1のS110工程に示すように、平坦化されたシリコンウェーハの表面にシリコンのエピタキシャル膜を成長させる。すなわち、原料ガスであるトリクロルシランを、キャリアガスである $H_2$ ガスと必要に応じたドーパントガスとともに反応炉へ導入し、1000～1200℃の高温に熱せられたシリコンウェーハ上に、原料ガスの熱分解または還元によって生成されたシリコンを、反応速度0.5～6.0  $\mu m$ /分で成長させる。

最後に、図1のS111工程に示すように、エピタキシャル成長の後処理洗浄工程を行う。具体的には、エピタキシャル成長前の第1の洗浄工程と同じRCA洗浄(SC-1液による洗浄およびSC-2液による洗浄)である。

以上の工程により、エピタキシャルウェーハを完成させる。

[0027] 次に、図2を参照して、第2の洗浄工程および第3の洗浄工程について詳細に説明する。

第1の洗浄工程は、まず、シリコンウェーハの表裏面をSC-1液(アルカリ洗浄)で洗浄し、この後、SC-2液(酸洗浄)で洗浄する工程である。

SC-1液は、アンモニア水溶液:過酸化水素水:水=1:5:50の比(容量比)で作製し、50～85℃で洗浄する。このSC-1洗浄により、シリコンウェーハの表裏面に付着したパーティクルが除去される。

また、SC-2液は、塩酸水溶液:過酸化水素水:水=1:1:100～1:1:5の比(容量比)で作製し、常温(室温)～70℃で洗浄する。このSC-2洗浄により、シリコンウェーハの表裏面の金属不純物が除去される。

[0028] 次に、図2に示すように、シリコンウェーハの表裏面について第2および第3の洗浄工程を実施する。これらの工程は、図5に示す枚葉式の洗浄装置を用いて実施する。

図5に示す枚葉式の洗浄装置には、シリコンウェーハ11の表面をブラシ洗浄するためのスポンジブラシ13と、シリコンウェーハ11の表面または裏面に純水を供給する純

水供給管14、16と、シリコンウェーハ11の表面または裏面にHF溶液を供給するHF溶液供給管15、17などを備えている。また、シリコンウェーハ11のエッジ部分を固定するエッジチャック12が設けられている。バキュームチャック方式ではシリコンウェーハの裏面を吸着する際にその裏面に汚れを生じさせる。しかし、エッジチャック12であれば、チャックとの接触部分がシリコンウェーハ11のエッジ部であるため、シリコンウェーハ11の表裏面を汚染させることはない。さらに、シリコンウェーハ11の周囲にはカバー18が設けられている。

[0029] 次に、シリコンウェーハ11裏面の第2の洗浄工程について具体的に説明する。

まず、シリコンウェーハ11を図5に示す枚葉式の洗浄装置にセットし、エッジチャック12でシリコンウェーハ11を固定する。そして、図2のS201工程に示すように、シリコンウェーハ11の裏面について、純水供給管16から純水を噴出して、純水で10秒間リンスする。

次いで、図2のS202工程に示すように、シリコンウェーハ11の裏面について、HF溶液供給管17からHF溶液を噴出して、3wt%の20℃のHF溶液で洗浄する。

この後、図2のS203工程に示すように、シリコンウェーハ11の裏面について、純水供給管16から純水を噴出して、純水で30秒間リンスする。

最後に、図2のS204工程に示すように、シリコンウェーハ11の裏面について、スピンドル乾燥させて、第2の洗浄工程を完了させる。

以上の第2の洗浄工程により、シリコンウェーハ11の裏面は撥水面になる。このときの撥水面(裏面)の接触角は30°以上である。

[0030] 次いで、シリコンウェーハ11表面の第3の洗浄工程について具体的に説明する。

まず、図2のS211工程に示すように、枚葉式の洗浄装置にセットされているシリコンウェーハ11の表面について、純水供給管14から純水を噴出して、純水で10秒間リンスする。

次いで、図2のS212工程に示すように、純水供給管14から純水を噴出して、シリコンウェーハ11の表面を純水で30秒間リンスする。このとき、スポンジブラシ13を使用して、シリコンウェーハ11の表面をスクラブしながら純水でリンスする。

この後、図2のS213工程に示すように、純水供給管14から純水を噴出して、純水で

10秒間リンスする。このときは、スポンジブラシ13を使用せず、純水でリンスする。

さらに、図2のS214工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面について、HF溶液供給管15からHF溶液を噴出して、3wt%の20℃のHF溶液で洗浄する。

さらに、図2のS215工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面について、純水供給管14から純水を噴出して、純水で30秒間リンスする。

最後に、図2のS216工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面にスピン乾燥を2分実施させて、第3の洗浄工程を完了させる。

以上の第3の洗浄工程により、シリコンウェーハ11の表面も撥水面になる。このときの撥水面の接触角(表面)は30° 以上である。

[0031] 図5に示す枚葉式の洗浄装置を使用すれば、上記第2の洗浄工程および第3の洗浄工程は同時に実施することもできる。第2の洗浄工程および第3の洗浄工程を同時に実施することにより、エピタキシャルウェーハ製造のスループットは向上する。

また、上記洗浄装置内にシリコンウェーハ11の表裏面を反転させる機構を付加するなどしてもよい。これにより、シリコンウェーハ11の表裏面が逆転した状態でも洗浄できる。また、第2の洗浄工程を、第3の洗浄工程の後に変更することも可能となる。

[0032] 以上の第1から第3の洗浄工程により、シリコンウェーハ11の表裏面のパーティクルおよび金属不純物が除去されるとともに、シリコンウェーハ11の表裏面のそれぞれが撥水面となる。シリコンウェーハ11が撥水面になると、自然酸化膜が少なくなる。このときの自然酸化膜の厚さは10 Å以下である。この後、シリコンウェーハ11の表面にシリコンのエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜すると、シリコンウェーハ11の表面に発生する積層欠陥を低減することができる。また、シリコンウェーハ11の裏面に発生するクモリ(白いむら)を低減できる。

[0033] 次に、上記の製造方法により製造されたエピタキシャルウェーハの実験の結果を報告する。

上述の図1のS101工程ー図1のS111工程を経て作製されたエピタキシャルウェーハ表裏面の欠陥評価を、第2の洗浄工程および第3の洗浄工程を行わない従来のエピタキシャルウェーハと比較して報告する。この結果を表1に示す。

なお、表1のパーティクル数、マウンドの欠陥数、積層欠陥の数は、25枚のシリコン



ウェーハ11を測定し、これらの総数をシリコンウェーハ1枚あたりにそれぞれ徐した数である。パーティクル数は、SP-1(パーティクルカウンタ)を使用し、しきい値を0.1  $\mu\text{m}$ として測定した。マウンドの欠陥数、積層欠陥の数、クモリも、SP-1を使用して測定した。

[0034] [表1]

	接触角		パーティクル数		マウンドの欠陥数	積層欠陥数	色むら
	表面	裏面	表面	裏面	表面	表面	裏面
実施例1	63°	65°	8個	13個	0.9個	0.1個	0.16ppm
従来法	11°	11°	21個	30個	3.2個	8.4個	0.92ppm

以上の実験の結果より、本発明のエピタキシャルウェーハの製造方法について、シリコンウェーハ11表面のパーティクル数および積層欠陥数が低減することが明らかとなった。また、シリコンウェーハ11裏面側のクモリ発生率が低減することも明らかとなった。

## 実施例 2

[0035] 次に、この発明の実施例2を図3および図4を参照して説明する。

本実施例に係るエピタキシャルウェーハの製造方法は、上記実施例1に係るエピタキシャルウェーハの製造方法に対して以下の変更を加えたものである。すなわち、エピタキシャル膜の成長前に、シリコンウェーハ11の表面を親水面となるように洗浄したことである。

具体的には、図3のS301工程～図3のS306工程まで上記実施例1と同様の工程を実施する。この後、図3のS307工程～図3のS309工程に示す第4の洗浄工程、第5の洗浄工程および第6の洗浄工程を順次実施する。第4の洗浄工程は、上記実施例1の第1の洗浄工程と同じである。次いで、シリコンウェーハ11の裏面に対して第5の洗浄工程を行う。なお、第5の洗浄工程(図4に示すS401工程～S404工程)は、上記実施例1の第2の洗浄工程(図2に示すS201工程～S204工程)と同じである。この後、シリコンウェーハ11の表面について下記の第6の洗浄工程を実施する。

次いで、図3のS310工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面にエピタキシャル膜を成長させる。最後に、図3のS311工程に示すように、エピタキシャル成長の後

処理洗浄工程を行い、エピタキシャルウェーハを完成させる。

[0036] ここで、シリコンウェーハ11表面の第6の洗浄工程について詳細に説明する。

図5に示す枚葉式の洗浄装置にセットされているシリコンウェーハ11の表面について、図4のS411工程に示すように、純水で10秒間リンスする。

次いで、図4のS412工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面について、純水供給管14から純水を噴出して30秒間リンスする。このとき、スポンジブラシ13を使用して、シリコンウェーハ11の表面をスクラブしながら純水でリンスする。

この後、図4のS413工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面について、純水供給管14から純水を噴出して10秒間リンスする。このときは、スポンジブラシ13を使用せずに、純水でリンスする。

最後に、図4のS414工程に示すように、シリコンウェーハ11の表面について、スピン乾燥させて、第6の洗浄工程を完了させる。

以上の第6の洗浄工程により、シリコンウェーハ11の表面が親水面になる。このときの親水面(表面)の接触角は $20^{\circ}$ 以下である。

[0037] 以上の第4から第6の洗浄工程により、シリコンウェーハ11の表裏面のパーティクルおよび金属不純物が除去されるとともに、シリコンウェーハ11の表面は親水面となり、その裏面は撥水面となる。シリコンウェーハ11の表面が親水面になると、パーティクルは吸着しない。また、シリコンウェーハ11の裏面が撥水面になると、自然酸化膜も少なくなる。このときの自然酸化膜の厚さは $10\text{ \AA}$ 以下である。

そして、シリコンウェーハ11の表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜すると、シリコンウェーハ11の表面にパーティクルから成長するマウンドを低減することができる。また、シリコンウェーハ11裏面のクモリ発生も低減することができる。

[0038] 次に、上記の製造方法により製造されたエピタキシャルウェーハの実験の結果を報告する。

上述の図3のS301工程ー図3のS311工程を経て作製されたエピタキシャルウェーハ表裏面の欠陥評価を、第5の洗浄工程および第6の洗浄工程を行わない従来のエピタキシャルウェーハと比較して報告する。この結果を表2に示す。

なお、測定の場合は、上記実施例1と同様である。

[0039] [表2]

	接触角		パーティクル数		マウンドの 欠陥数	積層欠陥数	色むら
	表面	裏面	表面	裏面	表面	表面	裏面
実施例 2	5°	65°	6 個	15 個	0.7 個	5.2 個	0.16 ppm
従来法	11°	11°	21 個	30 個	3.2 個	8.4 個	0.92 ppm

以上の実験の結果より、本発明のエピタキシャルウェーハの製造方法について、シリコンウェーハ11表面のパーティクル数およびマウンド数が低減することが明らかとなった。また、シリコンウェーハ11裏面側のクモリ発生率が低減することも明らかとなった。

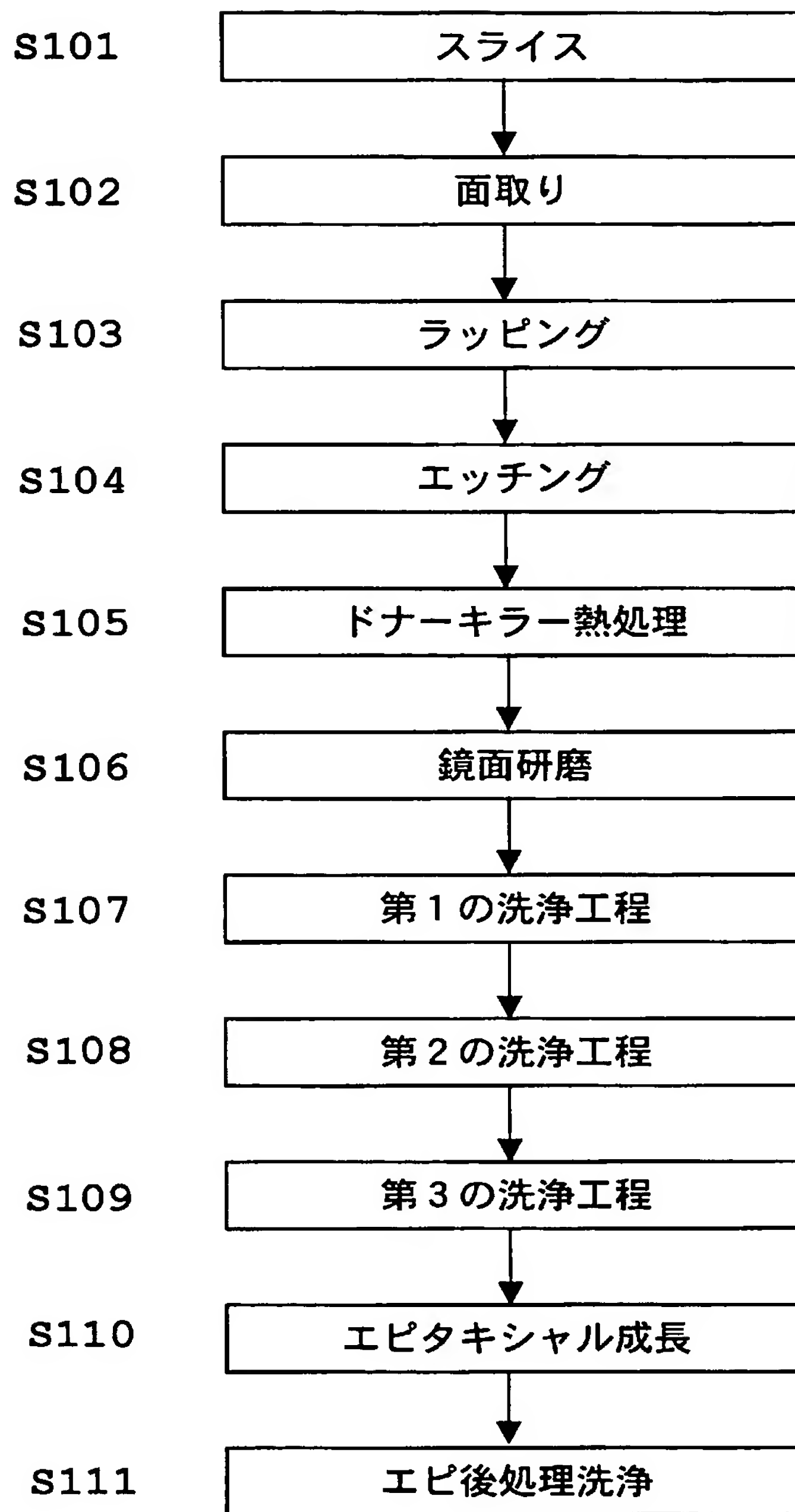
## 請求の範囲

- [1] シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法であって、  
シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する第1の洗浄工程と、  
第1の洗浄工程の後、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように洗浄する第2の洗浄工程と、  
シリコンウェーハの表面を撥水面となるように洗浄する第3の洗浄工程とを含み、  
この後、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [2] 上記第2の洗浄工程と上記第3の洗浄工程とを同時に実施する請求項1に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [3] 上記撥水面の接触角は、 $30^{\circ}$  以上とする請求項1に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [4] 上記撥水面の接触角は、 $30^{\circ}$  以上とする請求項2に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [5] 上記第2の洗浄工程および上記第3の洗浄工程は、少なくともHF溶液またはBHF溶液を用いる洗浄工程である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [6] シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法であって、  
シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液で洗浄する第4の洗浄工程と、  
第4の洗浄工程の後、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように洗浄する第5の洗浄工程と、  
シリコンウェーハの表面を親水面となるように洗浄する第6の洗浄工程とを含み、  
この後、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層を成膜するエピタキシャルウェーハの製造方法。

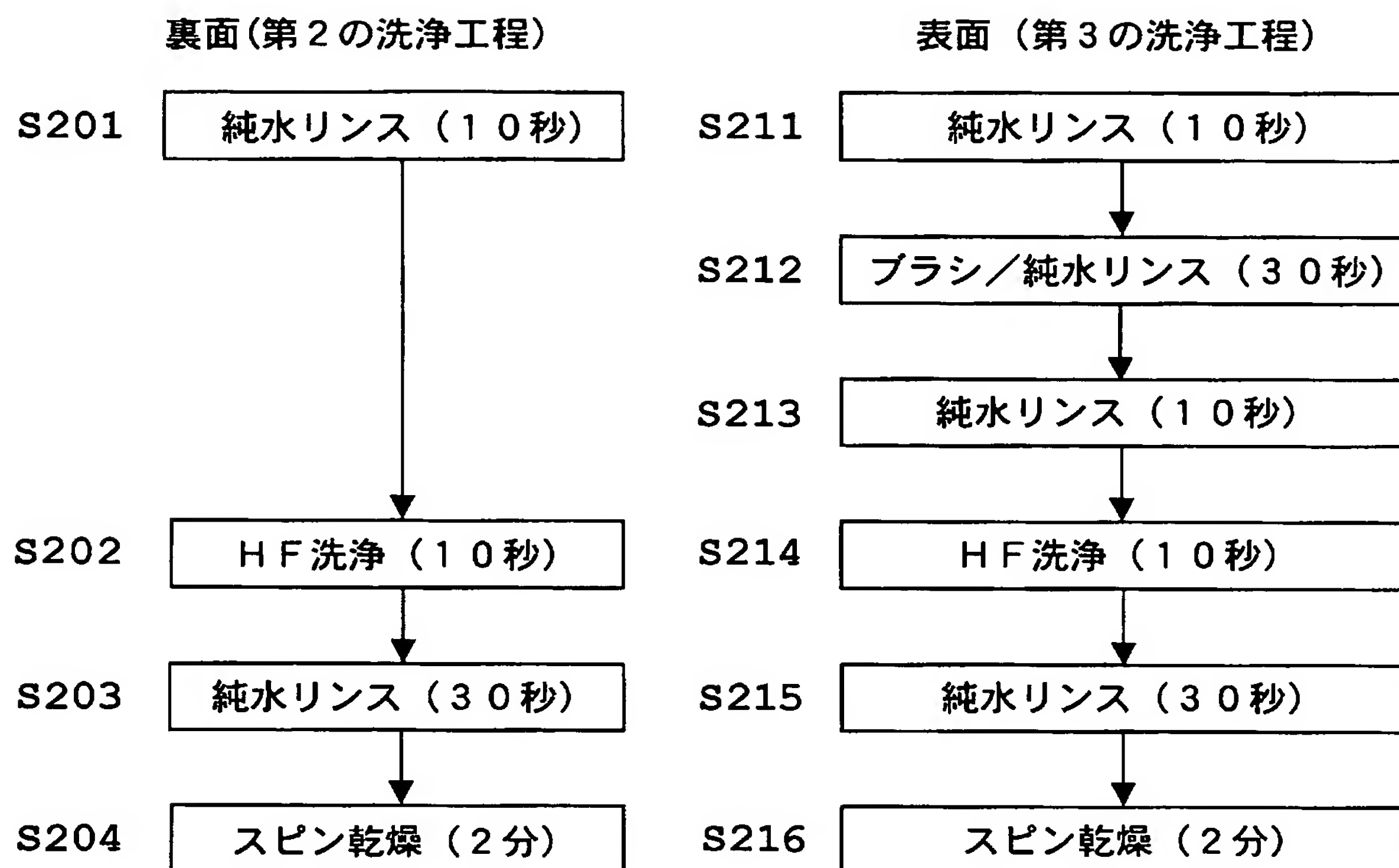


- [7] 上記第5の洗浄工程と上記第6の洗浄工程とを同時に実施する請求項6に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [8] 上記親水面の接触角は $20^{\circ}$  以下、上記撥水面の接触角は $30^{\circ}$  以上とする請求項6に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [9] 上記親水面の接触角は $20^{\circ}$  以下、上記撥水面の接触角は $30^{\circ}$  以上とする請求項7に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [10] 上記第6の洗浄工程は、スポンジブラシと純水とを組み合わせた洗浄工程である請求項6ー請求項9のいずれか1項に記載のエピタキシャルウェーハの製造方法。
- [11] シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハであって、  
シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液を用いて洗浄し、  
次いで、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように処理し、  
また、シリコンウェーハの表面を撥水面となるように処理し、  
次に、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハ。
- [12] シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハであって、  
シリコンウェーハの表裏面をSC-1液およびSC-2液を用いて洗浄し、  
次いで、シリコンウェーハの裏面を撥水面となるように処理し、  
また、シリコンウェーハの表面を親水面となるように処理し、  
次に、シリコンウェーハの表面にエピタキシャル成長によりエピタキシャル層が成膜されたエピタキシャルウェーハ。

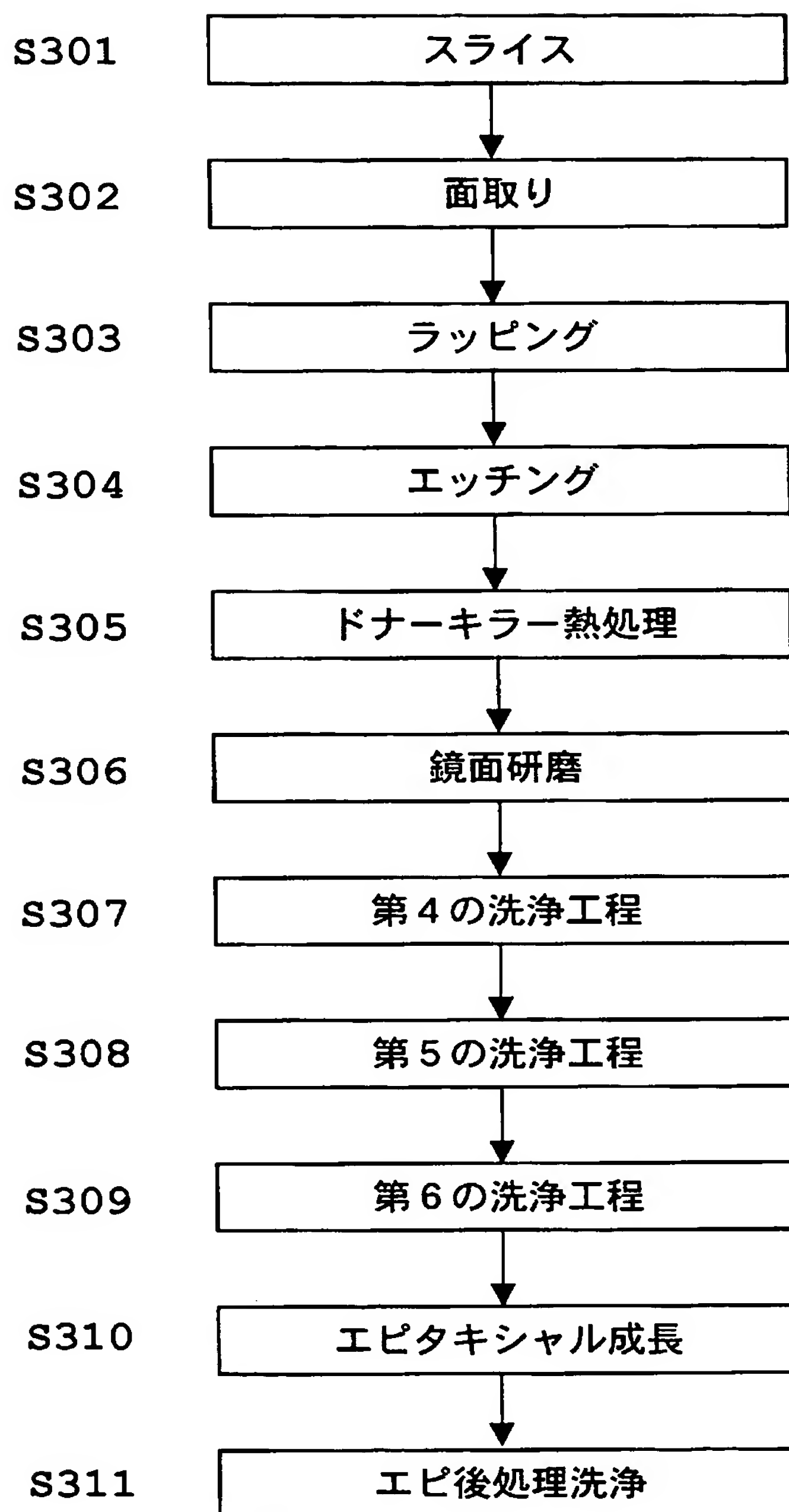
[図1]



[図2]

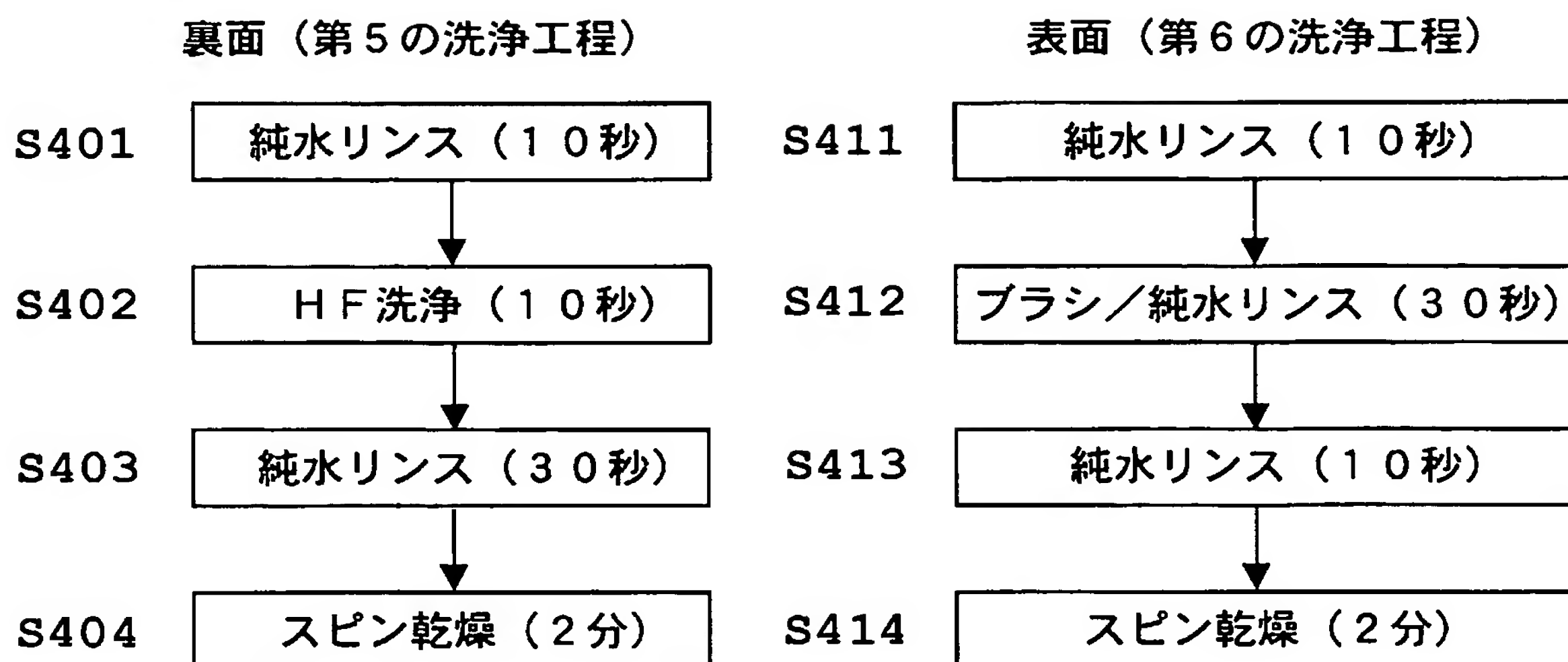


[図3]

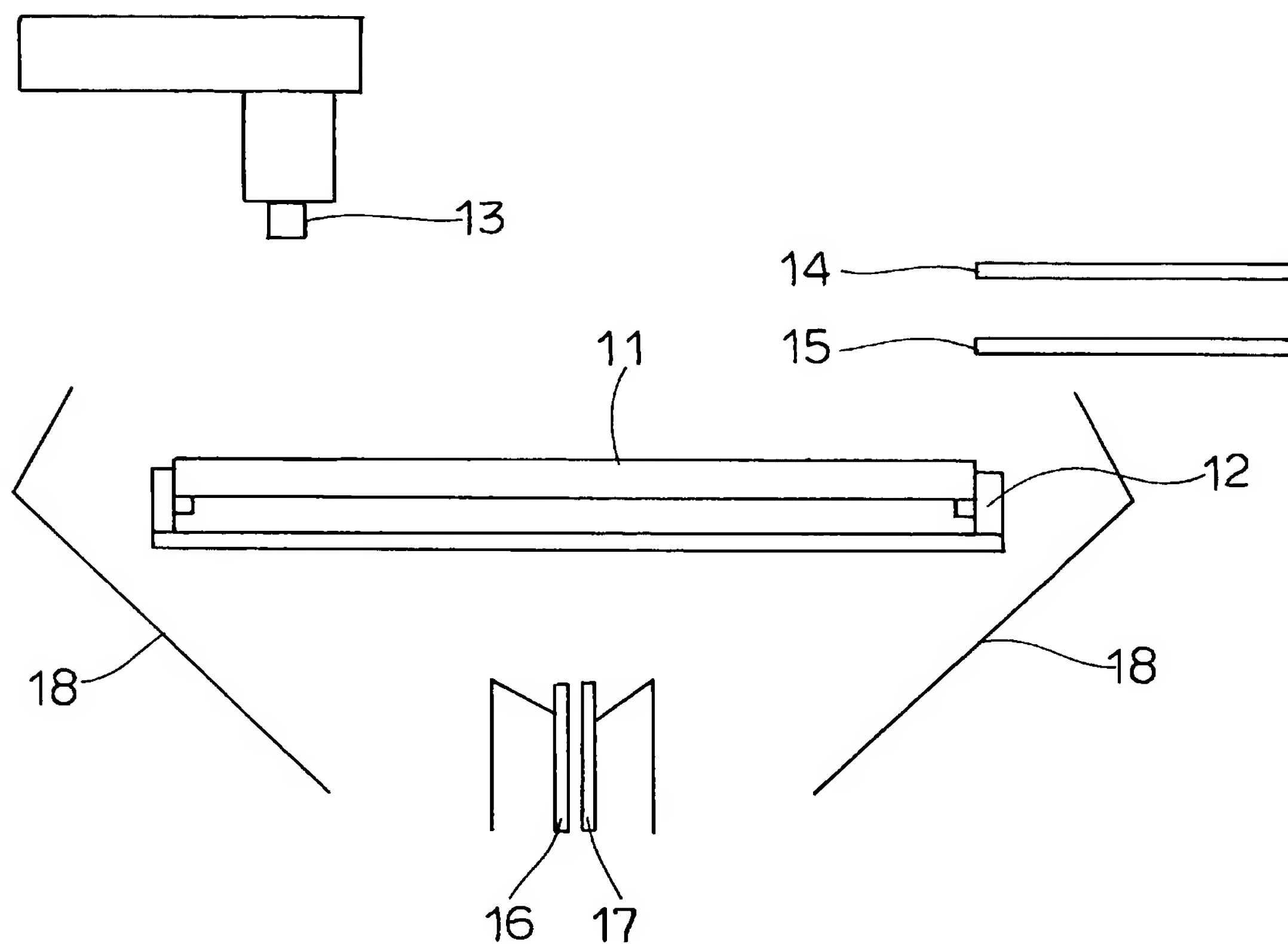




[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018512

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 9-190979 A (NEC Corp.), 22 July, 1997 (22.07.97), Full text & US 6107197 A & EP 1045432 A2 & EP 0784337 A2	1-5, 11 6-10, 12
A	JP 2000-091240 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), Par. Nos. [0038] to [0039] & US 6277657 B1 & EP 1039514 A1	1-5, 11
A	JP 7-086220 A (Hitachi, Ltd.), 31 March, 1995 (31.03.95), (Family: none)	6-10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018512

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-031071 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), Par. Nos. [0004] to [0006] & US 6239045 B1	1-12
Y A	WO 2002-097864 A2 (ASM AMERICA, INC.), 05 December, 2002 (05.12.02), Full text & JP 2004-533118 A	1-5, 11 6-10, 12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-190979 A (日本電気株式会社) 1997. 07. 22, 全文	1-5, 11
A	& US 6107197 A & EP 1045432 A2 & EP 0784337 A2	6-10, 12
Y	JP 2000-091240 A (松下電器産業株式会社) 2000. 03. 31, 段落【0038】 - 【0039】 & US 6277657 B1 & EP 1039514 A1	1-5, 11
A	JP 7-086220 A (株式会社日立製作所) 1995. 03. 31, (ファミリーなし)	6-10, 12
A	JP 2000-031071 A (信越半導体株式会社) 2000. 01. 28, 段落【0004】 - 【0006】 & US 6239045 B1	1-12
Y	WO 2002-097864 A2 (ASM AMERICA, INC) 2002. 12. 05, 全文	1-5, 11
A	& JP 2004-533118 A	6-10, 12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469